

**ITO SINTERED COMPACT**

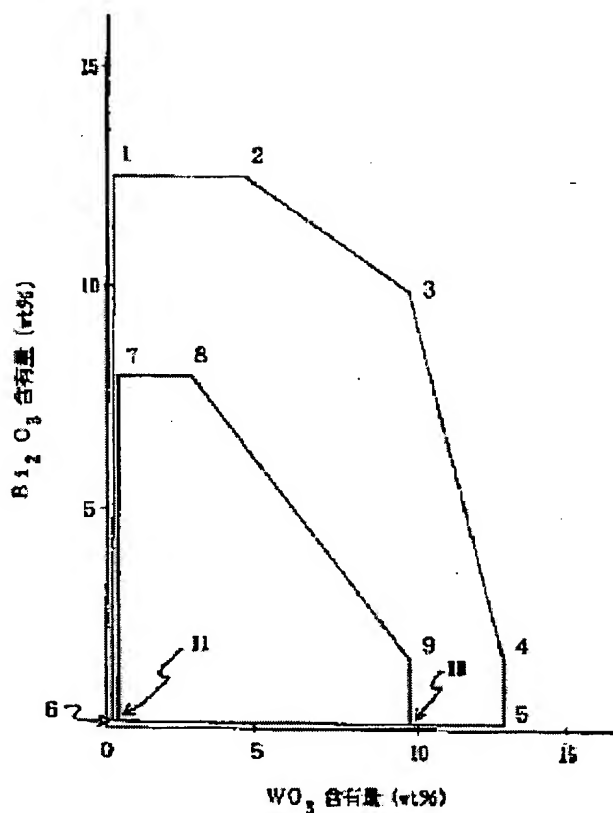
**Patent number:** JP6056503  
**Publication date:** 1994-03-01  
**Inventor:** OBARA NOBUHIKO; SHIRAKAWA AKIHIKO; IZAWA HIROSUMI  
**Applicant:** SHOWA DENKO KK  
**Classification:**  
 - international: C04B35/00; C23C14/34  
 - european:  
**Application number:** JP19920212826 19920810  
**Priority number(s):** JP19920212826 19920810

Report a data error here

**Abstract of JP6056503**

**PURPOSE:** To provide a high density ITO sintered compact capable of giving an electric conductive transparent film having low specific resistance by sintering a special compsn. contg.  $\text{WO}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

**CONSTITUTION:** Indium oxide is mixed with 0.05-25wt.% tin oxide and calcined at 400-1,500 deg.C to obtain ITO powder and  $\text{WO}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  are added to this ITO powder so as to regulate the  $\text{WO}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  contents to the region defined by points 7 in figure (0.4wt.%  $\text{WO}_3$ , 8.5wt.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), 8 (1.8wt.%  $\text{WO}_3$ , 8.5wt.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), 9 (10.0wt.%  $\text{WO}_3$  1-4wt.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 10 (10.0wt.%  $\text{WO}_3$ , 0.01wt.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) and 11 (0.4wt.%  $\text{WO}_3$ , 0.01wt.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) in the  $\text{WO}_3$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  two-component diagram. They are granulated and sintered at 1,200-1,600 deg.C to obtain the objective ITO sintered compact whose relative density is  $\geq 80\%$  of theoretical density.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-56503

(43) 公開日 平成6年(1994)3月1日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/00	R	8924-4G		
C 2 3 C 14/34		9046-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平4-212826	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成4年(1992)8月10日	(72) 発明者	小原 進彦 長野県塩尻市大字宗賀1番地 昭和電工株式会社微粉研究センター内
		(72) 発明者	白川 彰彦 長野県塩尻市大字宗賀1番地 昭和電工株式会社微粉研究センター内
		(72) 発明者	伊沢 広純 長野県塩尻市大字宗賀1番地 昭和電工株式会社微粉研究センター内
		(74) 代理人	弁理士 寺田 實

(54) 【発明の名称】 ITO焼結体

(57) 【要約】

【目的】 焼結体の相対密度を80%以上にするとともにそれによって造られる透明電導膜の抵抗も低くすることができるITO焼結体を提供する。

【構成】 所定範囲内のWO<sub>3</sub> およびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成を含有するITO焼結体。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ITO焼結体において、図1に示される  $WO_3-Bi_2O_3$  二成分系図における、点1、2、3、4、5および6であって、各々下記組成を示す点1～6で囲まれる  $WO_3$  および  $Bi_2O_3$  組成を含有する焼結体よりなり、該焼結体の密度が理論密度に対する相対密度として80%以上であることを特徴とするITO焼結体。

点1:  $WO_3 = 0.1\text{wt}\%$ 、 $Bi_2O_3 = 13.0\text{wt}\%$

点2:  $WO_3 = 5.0\text{wt}\%$ 、 $Bi_2O_3 = 13.0\text{wt}\%$  10

点3:  $WO_3 = 9.4\text{wt}\%$ 、 $Bi_2O_3 = 9.7\text{wt}\%$

点4:  $WO_3 = 13.0\text{wt}\%$ 、 $Bi_2O_3 = 1.4\text{wt}\%$

点5:  $WO_3 = 13.0\text{wt}\%$ 、 $Bi_2O_3 = 0.01\text{wt}\%$

点6:  $WO_3 = 0.1\text{wt}\%$ 、 $Bi_2O_3 = 0.01\text{wt}\%$

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は透明電導膜の形成に使用するスパッタリングターゲット材等に使用されるITO焼結体で、高い焼結体密度を有し、比抵抗が小さい透明電導膜を得ることができるものに関する。 20

## 【0002】

【従来の技術】 透明電導膜としては金、白金等の金属あるいは酸化錫、酸化インジウム等の酸化物を基板上に成膜したものが知られている。この中で液晶表示等に用いられるのは酸化インジウムに酸化錫を添加したITO (Indium-Tin Oxide) が主流である。それはITOの高透明性、低抵抗性の他、エッチング性、化学的安定性、基板への付着性等が良好なためである。透明電導膜の成膜方法としては、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等の物理蒸着法、熱分解等の化学反応で成膜する化学蒸着法、スプレー、ディップ等による塗布法等がある。この中で膜の緻密性が良く、低抵抗膜が容易に得られることから物理蒸着法、その中でもスパッタリング法が主流となっている。スパッタリング法でITO膜を形成する際、スパッタリングターゲットとして酸化インジウムに酸化錫を添加したITO焼結体が用いられる場合が多い。ITO焼結体は、通常、酸化インジウムに酸化錫を加えた粉、あるいはそれを仮焼した粉を、コールドプレス、鋳込み等で成形し、その成形体を大気中で1200℃以上で焼成するといった方法で製造される。しかし、ITO粉末は焼結性が悪く、この方法では密度が高々4.9g/cm<sup>3</sup> (理論密度を7.0g/cm<sup>3</sup> としたとき相対密度70%) 程度の低密度の焼結体しか得られなかった。 40

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 低密度の焼結体をスパッタリングターゲットとして用いた場合、一枚の同一寸法のターゲットで使用できるITO量は少なくなり、ターゲット寿命が短く、ターゲットの交換頻度が多く、ス 50

2

パッタリング装置の稼働率が低くなる。また、焼結体密度が低い程、スパッタリング時に起こるターゲット表面の黒化現象が顕著で、黒化するにつれ、成膜速度が経時的に遅くなるとともに透明膜の比抵抗が高くなる。そのため、表面の黒化物を取り除くため、実質的なターゲットの使用量も少なくなるとともにスパッタリング装置の稼働率は更に低下する。従って、ターゲット一枚当りのITO使用量を上げるとともに、スパッタリング装置の稼働率向上、安定操業のために、ITO焼結体ターゲットの密度向上、少なくとも相対密度70%を超えるものが求められている。

【0004】 この要求に対し、従来の成形体の焼成工程において、ホットプレス、HIPを用いたり、焼成雰囲気をコントロールする方法で焼結体の高密度化を図り、最高で相対密度98%のものも得ている (特開平3-207858) が、設備および生産コストともに高く問題がある。また、原料ITO粉の粒度をコントロールして焼結体の高密度化を目指しているものもある (特開昭62-12009、特開平3-218924等) が、原料の調製が難しく、そのコストも高いものである。

【0005】 上記のようなコスト高を考慮した焼結体の緻密化の方法として、焼結助剤を添加した方法がある。特公平1-21109では該助剤としてSi、Geの酸化物を添加して最大の相対密度90%の焼結体も得ている。しかし、本発明者が追試したところ再現性等に問題があることがわかった。

【0006】 また、特開平59-198602にはITOに対しAl、W、Th、Mo元素を添加した透明電導膜が記載されているが、膜抵抗も  $1.2 \times 10^{-2} \sim 2.42 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$  と高く、本発明者が追試したところ焼結体密度も理論密度に対する相対密度も70%未満と低い。本発明は、ITOに対し、特殊な焼結助剤を添加することにより、焼結体の相対密度を80%以上にするとともにそれによって造られる透明電導膜の抵抗も低くすることができるITO焼結を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の問題点を解決すべく種々検討した結果、ITO焼結体において、図1に示される  $WO_3-Bi_2O_3$  二成分系図における、点1、2、3、4、5および6であって、各々下記組成を示す点1～6で囲まれる  $WO_3$  および  $Bi_2O_3$  組成を含有する焼結体よりなり、該焼結体の密度が理論密度に対する相対密度として80%以上であることを特徴とするITO焼結体を見出した。

点1:  $WO_3 = 0.1\text{wt}\%$ 、 $Bi_2O_3 = 13.0\text{wt}\%$

点2:  $WO_3 = 5.0\text{wt}\%$ 、 $Bi_2O_3 = 13.0\text{wt}\%$

点3:  $WO_3 = 9.4\text{wt}\%$ 、 $Bi_2O_3 = 9.7\text{wt}\%$

点4:  $WO_3 = 13.0\text{wt}\%$ 、 $Bi_2O_3 = 1.4\text{wt}\%$

点5:  $WO_3 = 13.0\text{wt}\%$ 、 $Bi_2O_3 = 0.01\text{wt}\%$

%

点6:  $\text{WO}_3 = 0.1\text{wt}\%$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 0.01\text{wt}\%$

【0008】上記の点1~6で囲まれる範囲外であると  $\text{WO}_3$  および  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の添加量が少なすぎても、逆に多すぎてもITO焼結体の相対密度が80%未満となり、それにより造られる透明膜の抵抗も高いものとなる。

【0009】ITO焼結体の相対密度を90%以上にするためには、図1で示される  $\text{WO}_3$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  二成分系図における点7、8、9、10および点11であって、各々、下記組成で示す点7~11で囲まれる  $\text{WO}_3$  および  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  組成を含有する焼結体よりなることを特徴とするITO焼結体となる。

点7:  $\text{WO}_3 = 0.4\text{wt}\%$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 8.5\text{wt}\%$

点8:  $\text{WO}_3 = 1.8\text{wt}\%$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 8.5\text{wt}\%$

点9:  $\text{WO}_3 = 10.0\text{wt}\%$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 1.4\text{wt}\%$

点10:  $\text{WO}_3 = 10.0\text{wt}\%$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 0.01\text{wt}\%$

点11:  $\text{WO}_3 = 0.4\text{wt}\%$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 0.01\text{wt}\%$

【0010】ITO焼結体は酸化インジウムに対し錫が酸化物の混合物または固溶体として存在しているが、本発明の場合も焼結体中においてBi、Wの各々酸化物が酸化物として混合しているか、複合酸化物としてか、固溶体としてか、またはそれらの混合状態で存在していると思われる。その状態を正確に同定し難いので本発明はそれぞれの酸化物として組成表示した。

【0011】本発明のITO焼結体中の酸化錫量は0.05~2.5wt%が好ましい。0.05wt%未満でも、2.5wt%を超えても、それによって造られる透明電導膜の比抵抗は大きくなり好ましくない。上記の範囲の酸化錫量を含み、更に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  および  $\text{WO}_3$  組成が前述の範囲内で含有される焼結体が発明である。

【0012】酸化インジウムの出発原料としてはInの酸化物が一般的であるが、In金属、水酸化物、ふっ化物、硫酸塩、硝酸塩などを用いてもよい。ただし、酸化物以外の原料を用いる場合は酸化性の雰囲気中で仮焼または焼成することにより酸化物系の焼結体とする。酸化錫の出発原料も酸化物が一般的であるが、Sn金属、水酸化物、ふっ化物、硫化物、硫酸塩、硝酸塩等を用いてもよい。SnもInと同様に最終的には酸化物とする。酸化ビスマスの出発原料も酸化物が一般的であるが、Bi金属、水酸化物、よう化物、硫化物、硫酸塩、硝酸塩等を用いてもよい。Biの酸化物以外の原料を用いる場合は、焼成時に焼結の始まる950℃までに酸化物となっていればよい。酸化タングステンの出発原料も酸化物が一般的であるが、W金属、水和物、塩化物、臭化物、よう化物等を用いてもよい。WもBiと同様に焼成時の950℃までに酸化物となっていればよい。これらの原料は4元素の化合物を同時に混合してもよく、またあらか

じめ2元素以上の化合物を混合して仮焼し、仮焼した粉と他の元素の化合物とを混合してもよい。

【0013】原料の混合は乳鉢混合、ボールミル混合等が用いられる。原料粉末は2μm以下にするのが好ましい。混合した粉を仮焼する場合は400~1500℃で行われる。得られた粉はPVA、PVB等のバインダーを加え、スプレードライヤー等で1~50μmに造粒し、500~8000kg/cm<sup>2</sup>程度の圧力にて成形する。またはPVA等のバインダーとともにスラリーとし、鋳込み成形してもよい。成形体は乾燥、脱脂をする場合もある。得られた成形体の焼結は1200~1600℃で行われる。焼結は大気中で十分緻密化するが、もちろんホットプレス、HIP、雰囲気調整による焼成を行ってもよい。

【0014】透明電導膜の成膜法として、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、化学蒸着法、塗布法等があるが、スパッタリング法が最も広い添加量の範囲で低抵抗膜が得られる。被成膜基板としては、ガラス、プラスチックのシートやフィルム等あるいは、それらに保護膜や機能性膜を施したもの等が用いられる。

【0015】

【作用】酸化インジウムに酸化錫のみを添加したITOは焼結時蒸気圧が高いため、蒸発と凝集とによる焼結体機構をとり、収縮が起こり難く、焼結体の緻密化は進まない。しかし、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を焼結助剤として加えると約830℃で液相を形成し、その液相はITOの蒸発(昇華)を阻止するため、蒸発と凝集とによる焼結は押えられ、以下に述べる液相による焼結機構によって焼結が進む。液相焼結は、液相の存在により、各種元素が再配列が起こり易く、また液相への固相の溶解および再析出の過程により、物質移動が起こり、収縮を伴い、焼結体の高密度化が起こる。この液相焼結を加速し、更に透明電導膜の良好な特性を持つために  $\text{WO}_3$  組成が役立っていると思われる。

【0016】

【実施例】以下に実施例および比較例により詳説する。

実施例1~54、比較例1~30

酸化インジウム(同和ケミカル製酸化インジウムN、純度99.99%、平均粒径 $d_{50} = 0.93\mu\text{m}$ )900gと酸化錫(新日本金属製、純度99.9%、 $d_{50} = 0.72\mu\text{m}$ )100gとを容量4.8リットルのボールミルにて24時間混合した後、大気中で1450℃で15時間仮焼し、ITO粉末を得た。このITO粉末に対し酸化ビスマス(三津和化学薬品製、純度99.9%、 $d_{50} = 0.78\mu\text{m}$ )と酸化タングステン(和光純薬製特級、純度99.9%、 $d_{50} = 0.75\mu\text{m}$ )を表1に示すような割合で混合した。表1には酸化ビスマスと酸化タングステンの混合量をwt%で示しており、残部がITOである。混合は乳鉢で行ない、粉の全量を3.3gとした。十分混合した後、2.25%のPVA溶液

を0.1ml加え、平均粒径15 $\mu$ mの顆粒に造粒した。

【0017】この顆粒を1ton/cm<sup>2</sup>で一軸加圧にて成形し、直径16mm $\phi$ 、厚さ3.5mmのペレット状成形体を得た。この成形体を大気中にて1450℃で1\*

\*0時間焼成した。得られた焼結体の相対密度を表1に示す。また、得られた焼結体のIn、Sn、Bi、W量は化学分析により求めた。

【0018】

【表1】

表 1 - 1

実施例 NO. 比較例NO.	添加量 (wt%)		焼結体組成 (wt%)		焼結体相対 密度 (%)
	WO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
比較例1	20.0	0	19.9	0.0	68
2	"	0.5	19.7	0.020	71
" 3	"	10.0	19.7	4.8	71
" 4	"	20.0	20.0	13.5	71
" 5	15.0	0	14.9	0.0	67
" 6	"	0.5	14.1	0.029	72
" 7	"	5.0	14.8	2.4	73
" 8	"	10.0	14.6	7.0	71
実施例1	12.5	0.5	12.4	0.005	80
" 2	"	5.0	13.0	1.4	80
比較例9	"	10.0	12.6	5.1	78
" 10	"	15.0	12.6	8.5	78
" 11	"	25.0	12.6	18.7	72
" 12	10.0	0	9.6	0.0	69
実施例3	"	0.5	9.9	0.014	90
" 4	"	5.0	9.6	1.40	90
" 5	"	10.0	9.4	5.0	88
" 6	"	15.0	9.4	9.7	80
" 7	7.0	1.0	6.0	0.40	93
" 8	"	5.0	6.7	1.2	92
" 9	"	10.0	6.7	3.4	92

【0019】

【表1】

表 1 - 2

実施例 NO. 比較例NO.	添加量 (wt%)		焼結体組成 (wt%)		焼結体相对 密度 (%)
	WO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
比較例13	5.0	0	4.8	0.0	69
実施例10	"	0.5	4.6	0.012	93
" 11	"	5.0	4.6	0.060	93
" 12	"	10.0	4.7	0.24	92
" 13	"	15.0	4.8	0.74	86
" 14	"	20.0	5.0	12.7	81
比較例14	"	25.0	4.4	19.6	71
" 15	"	40.0	4.9	29.0	70
実施例15	4.0	2.0	3.4	0.16	93
" 16	"	4.0	2.7	0.45	95
" 17	3.0	2.0	1.60	0.144	95
" 18	"	4.0	1.20	0.45	95
比較例16	2.0	0	2.0	0.0	69
実施例19	"	0.35	1.90	0.036	92
" 20	"	0.75	1.84	0.056	94
" 21	"	1.0	1.84	0.079	95
" 22	"	1.25	1.94	0.130	94
" 23	"	1.5	2.0	0.180	93
" 24	"	3.0	1.97	0.40	95
" 25	"	10.0	1.90	2.0	93
" 26	"	15.0	1.80	8.5	90

[0020]

[表1]

表 1 - 3

実施例 NO. 比較例NO.	添加量 (wt%)		焼結体組成 (wt%)		焼結体相対 密度 (%)
	WO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
実施例27	2.0	20.0	2.1	12.6	84
比較例17	"	25.0	2.1	19.0	78
実施例28	1.5	0.35	1.45	0.42	94
" 29	"	0.5	1.46	0.66	94
" 30	"	0.75	1.40	0.95	93
" 31	"	1.0	1.50	0.104	92
" 32	"	1.25	1.43	0.132	94
" 33	"	2.0	1.50	0.186	93
比較例18	1.0	0	0.94	0.0	69
実施例34	"	0.35	0.98	0.064	91
" 35	"	0.5	0.97	0.146	94
" 36	"	0.75	0.94	0.216	94
" 37	"	1.0	0.95	0.233	95
" 38	"	1.25	0.77	0.287	94
" 39	"	1.5	0.96	0.34	93
" 40	0.5	0.35	0.44	0.55	90
" 41	"	0.5	0.52	0.106	91
" 42	"	0.75	0.64	0.199	92
" 43	"	5.0	0.39	1.70	90
" 44	"	15.0	0.38	11.1	90
" 45	0.2	0.2	0.20	0.016	80

[0021]

[表1]

表 1 - 4

実施例 NO. 比較例NO.	添加量 (wt%)		焼結体組成 (wt%)		焼結体相対 密度 (%)
	WO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
実施例46	0.1	0.5	0.10	0.037	80
“ 47	“	1.0	0.10	0.093	80
“ 48	“	2.0	0.10	0.196	81
“ 49	“	3.0	0.10	0.37	81
“ 50	“	5.0	0.10	1.39	81
“ 51	“	7.0	0.10	3.66	85
“ 52	“	15.0	0.10	8.8	86
“ 53	“	20.0	0.10	10.2	80
“ 54	“	25.0	0.10	12.0	80
比較例19	0	0	0.0	0.0	69
“ 20	“	0.5	0.0	0.046	71
“ 21	“	1.0	0.0	0.080	75
“ 22	“	2.0	0.0	0.182	73
“ 23	“	3.0	0.0	0.38	78
“ 24	“	5.0	0.0	1.40	79
“ 25	“	7.0	0.0	4.0	79
“ 26	“	15.0	0.0	8.2	79
“ 27	“	20.0	0.0	10.6	79
“ 28	“	25.0	0.0	13.9	79
“ 29	“	30.0	0.0	18.4	76
“ 30	“	40.0	0.0	30.4	71

## 【0022】実施例55～58

上記実施例と同様な条件および方法でITO粉末をまず得た。このITO粉末および上記実施例と同じ酸化ビスマス、酸化タングステンを表2に示した量にてボールミルにて混合した。これらそれぞれの混合粉体に0.05 40 wt%のPVA溶液を加えてスラリー化し固形分濃度20 wt%とし、そのスラリーをスプレードライヤーにて平均粒径20μmの顆粒とした。

【0023】この顆粒を1ton/cm<sup>2</sup>で一軸加圧にて成形し、上記実施例より大きい直径90mmφ、厚さ3.5mmの円盤状成形体を得た。この成形体を大気中にて1450℃で10時間焼成した。焼結体の組成(化学分析)および相対密度を表3に示す。

## 【0024】

【表2】

実施例 NO.	混 合 量 (g)		
	ITO	WO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
55	982.5	10.0	7.5
56	945.0	50.0	5.0
57	850.0	50.0	100.0
58	845.0	5.0	150.0

【0025】これら焼結体をそれぞれターゲットとして、高周波マグネトロンスパッタリング装置にセットし、 $1 \times 10^{-5}$  Torrまで真空中に引いた後、アルゴンガスを $5 \times 10^{-3}$  Torrまで導入し、スライドグラス（寸法76×26×1mm）基板を300℃に加熱し、投入電力100W、基板間距離65mmの条件で透明電導膜を作\*

\*成した。いずれの試料もスパッタリングを繰り返して10もターゲットの黒化は薄く、スパッタ速度も10Å/secでほとんど変化しなかった。得られた透明電導膜の厚さ、可視光の平均透過率および比抵抗値を表3に示す。

【0026】

【表3】

実施例 NO.	焼結体組成 (wt%)			焼結体相対密度 (%)	膜 特 性		
	SnO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		厚み (Å)	可視光平均透過率 (%)	比抵抗 (Ω・cm)
55	10.0	0.94	0.217	94	1100	90	$1.9 \times 10^{-4}$
56	9.5	4.6	0.012	93	1100	90	$2.0 \times 10^{-4}$
57	9.5	4.7	0.24	92	1150	90	$1.9 \times 10^{-4}$
58	8.9	0.38	11.1	90	1050	90	$2.0 \times 10^{-4}$

【0027】比較例31

酸化ビスマス、酸化タングステンを添加混合しないで酸化インジウム900gと酸化錫100g（ともに実施例1と同じ原料粉）とを混合すること以外は実施例55～58と同じ条件と方法により焼結体を得て、スパッタリ※

※ングにて透明電導膜を作成した。焼結体組成、密度および膜特性値を表4に示す。

【0028】

【表4】

比較例 NO.	焼結体組成 (wt%)			焼結体相対密度 (%)	膜 特 性		
	SnO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		厚み (Å)	可視光平均透過率 (%)	比抵抗 (Ω・cm)
31	10.0	0.0	0.0	69	1100	90	$2.0 \times 10^{-4}$

【0029】スパッタリングによるターゲットの黒化は著しく、スパッタ速度も初期は10Å/secであったが、成膜30回目で8Å/secまで低下した。表4に示す膜特性は成膜1回目ときの値である。

【0030】実施例59～62、比較例32～33

実施例1と同じ原料粉をそれぞれ用い酸化錫量を変えた試料を造った。酸化インジウムおよび酸化錫の混合量は★40

★表5の割合で行ない、実施例1と同一条件で仮焼し、ITO粉末とした。それぞれのITO粉末982.5gに対し、酸化ビスマス7.5g、酸化タングステン10gを更に混合した。その他の条件等は実施例55と同一にして焼結体を得て、透明電導膜を作成した。

【0031】

【表5】

実施例 NO.	混 合 量 (g)	
比較例 NO.	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>
比較例32	1000	0
実施例59	999.5	0.50
" 60	950.0	50.0
" 61	850.0	150.0
" 62	750.0	250.0
比較例33	700.0	300.0

【0032】焼結体組成、密度および膜特性値を表6に 50 示す。

【0033】

\* \* 【表6】

実施例 比較例 NO.		焼結体組成 (wt%)			焼結体 相対密 度 (%)	膜 特 性		
		SnO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		厚み (Å)	可視光平均 透過率 (%)	比抵抗 (Ω・cm)
比較例	32	0	0.99	0.215	94	1200	90	3.5×10 <sup>-4</sup>
実施例	59	0.049	0.98	0.220	93	1150	90	2.0×10 <sup>-4</sup>
	60	4.9	0.99	0.214	93	1100	90	2.0×10 <sup>-4</sup>
	55	10.0	0.94	0.217	94	1100	90	1.9×10 <sup>-4</sup>
	61	14.7	0.98	0.216	94	1200	90	1.9×10 <sup>-4</sup>
	62	24.7	0.99	0.218	93	1150	90	2.0×10 <sup>-4</sup>
比較例	33	29.8	0.99	0.215	94	1100	90	4.0×10 <sup>-4</sup>

【0034】 比較例34~38

酸化タングステンを添加混合しないものにつき検討した。原料粉は実施例1と同じもので、酸化インジウム900gと酸化錫100gとを混合し、実施例1と同様に仮焼しITO粉末を得た。ITO粉末に対し、表7に示す

※す量の酸化ビスマスを混合し、実施例55と同一条件で成形、焼結し、透明電導膜を作成した。焼結体組成、密度および膜特性値を表7に示す。

【0035】

【表7】

比較例 NO	混合量 (g)		焼結体組成 (wt%)		焼結体 相対密 度 (%)	膜 特 性		
	ITO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		厚み (Å)	可視光平均 透過率 (%)	比抵抗 (Ω・cm)
34	990	10	10.0	0.080	75	1000	90%	$4.9 \times 10^{-4}$
35	970	30	10.0	0.38	78	1100	90%	$6.3 \times 10^{-4}$
36	930	70	9.7	4.0	79	1050	90%	$6.6 \times 10^{-4}$
37	850	150	9.3	8.2	79	1000	90%	$3.8 \times 10^{-3}$
38	800	200	8.8	10.6	79	1000	90%	$4.6 \times 10^{-3}$

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、容易に安定して相対密度が80%以上の高密度ITO焼結体得られ、低抵抗で透明度が高い透明電導膜を得ることもできるとともに、スパッタリングで透明電導膜を形成する際、ターゲット表面の黒化現象もなく、成膜速度が経時的に遅くなることもなく膜の比抵抗が悪化することもない。また工業的には、表面の黒化物を取り除く目的でターゲットを

はずすため、あるいは、ターゲット寿命が短く、ターゲットの交換頻度が多いため、といったスパッタリング装置の稼働率が低くなる問題点を解決することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】WO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の二成分系図で、特許請求の範囲およびよりよい範囲に伴うITO焼結体内のWO<sub>3</sub>およびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量を示している。

【図1】

